

贵州遵义黑色岩系多金属层中铂族元素的赋存状态

韩 涛^{1,2}, 朱笑青¹, 陈南生¹

1. 中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049

摘要: 本文运用逐级化学提取和重液分离, 结合电感耦合等离子体质谱分析, 研究了遵义地区黑色岩系多金属层中铂族元素的赋存状态及其沉淀富集规律。实验结果表明, 铂族元素主要赋存于硫化物类矿物中, 其中 Pt 和 Pd 的赋存形式有所不同, 有一部分 Pt 还存在于粘土矿物中, Pd 则除部分在粘土矿物中外, 还可能有独立矿物存在。结合前人的研究, 可以认为成矿溶液中铂族元素可呈不同形式的络合物迁移; 粘土矿物、有机质及金属硫化物在 PGE 富集过程中起着地球化学障的作用。

关键词: 黑色岩系; 多金属层; 铂族元素; 赋存状态; 逐级化学提取

中图分类号: P595; P618.53 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-2802(2011)02-00142-08

Occurrence of PGE in the Polymetallic Layer of Black Shales, Zunyi, Guizhou, China

HAN Tao^{1,2}, ZHU Xiao-qing¹, CHEN Nan-sheng¹

1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: This paper studied the occurrence of platinum group elements (PGE) in the polymetallic layer of black shales, Zunyi, Guizhou using sequential chemical extraction (SCE), heavy liquid separation and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), and discussed the evolution of PGE in black shales. The results of SCE indicated that PGE mainly concentrates in sulfide minerals. The occurrences of Pt and Pd in the layer are different: a part of Pt is adsorbed in clay minerals while Pd is likely to form independent minerals in addition to adsorption portion in clay minerals. Combined with previous research results, we proposed that PGE transported in the hydrothermal fluid as different complexes, such as chlorine, bisulfide and ammonia complexes. The clay minerals, organic matter and sulfide served as geochemical barriers in the mineralization of PGE.

Key words: black shale; polymetallic layer; PGE; occurrence mode; sequential chemical extraction

湘黔地区分布着大面积下寒武统黑色岩系, 它们沉积于缺氧、低能、滞留的浅海环境, 富集大量酸性元素 (Mo、Pb、Zn、B、W、Sn 和 REE) 与基性元素 (Fe、Ni、V、Cu 和 PGE) 的双峰式元素组合^[1], 有“多元素富集体”之称^[2], 并在多处形成 Ni-Mo-PGE 多金属层矿化体, 如贵州遵义地区和湖南张家界地区的 Ni-Mo-PGE 多金属矿床。此外, 该套黑色岩系的形成与寒武纪生物大爆发有关, 是研究缺氧沉积事件和生物演化的理想场所^[3], 因而一直受到科研工作者的密切关注, 曾进行过一系列有关沉积环境、古生物、岩石学、矿物学和地球化学的研究工

作^[1~21], 取得了大量的研究成果。然而, 对 PGE 赋存状态这样的国际性难题^[2] 研究尚少。

该区黑色岩系多金属层中 PGE 含量较高, 是除岩浆岩型 PGE 矿床外的一种非传统 PGE 矿床类型^[22]。研究它的 PGE 赋存状态不仅可以缓解现有资源的匮乏, 还有助于了解 PGE 在低温条件下的活化、迁移和沉淀富集规律。然而, 如此高含量 PGE 的存在形式是研究工作的难点, 研究程度也较低。曾有人用同步辐射 X 射线荧光分析 (SXRF) 研究后指出贵金属可能主要以几微米或纳米级的自然元素或金属合金形式存在^[2]; 有人通过矿石中硫化物和

收稿日期: 2010-12-08 收到, 2011-01-24 改回

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (40773035); 中国科学院矿床地球化学国家重点实验室专项经费资助

第一作者简介: 韩涛 (1985—), 男, 博士研究生, 专业方向: 实验地球化学。E-mail: hantao2243@163.com

通讯作者: 朱笑青 (1953—), 女, 研究员。E-mail: zhuxqcas@sohu.com

碳质的PGE含量的测定,认为Pt、Pd可能呈微细粒或显微粒级的独立矿物被包裹于主要的镍-钼硫化物中,而碳质中的Pt、Pd可能呈有机金属化合物或呈离子(或原子)被碳质吸附形式存在^[23,24];矿石中干酪根和黄铁矿的分析指出,PGE主要以不可见有机结合态、无机结合态和吸附态赋存于矿石中^[15]。看来,该区PGE赋存状态的问题颇有争议,目前所采用的常规方法和检测技术^[25,26]难能予以确定。

本文采用逐级化学提取和重液分离方法结合电感耦合等离子体质谱来查明PGE在黑色岩系多金属矿层矿石中各类矿物中的分布,为进一步确定PGE的存在形式提供依据,并讨论了PGE的活化迁移、富集规律。

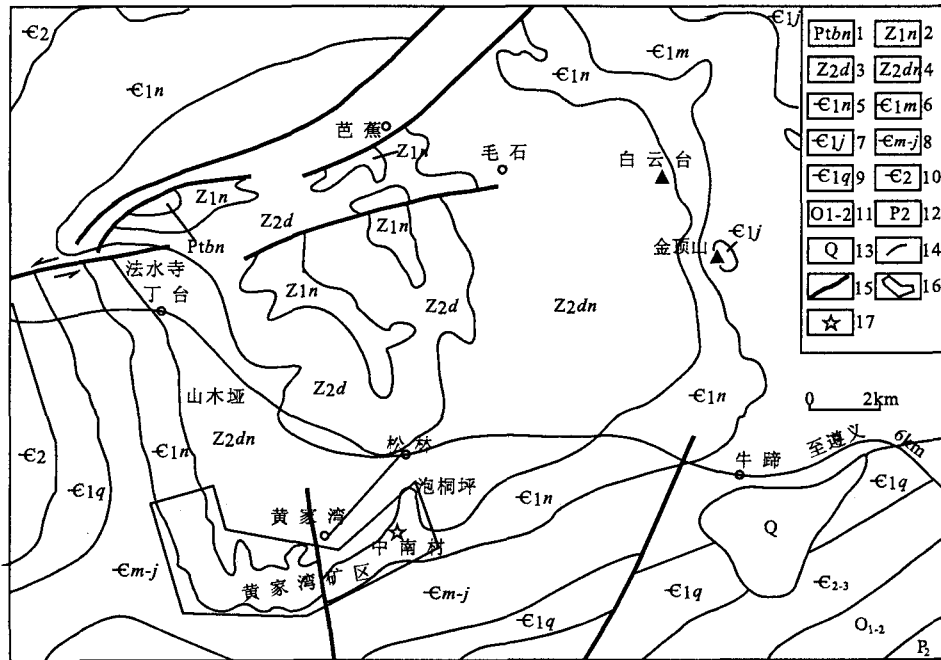
1 矿床地质简述

我国江南地区下寒武统黑色岩系发育于扬子地块东南部与华南地块西北部的过渡区,沿主要构造线北东—北东东方向,从云南、贵州、湖南、江西直至浙江境内。湘黔地区下寒武统黑色岩系的Ni-Mo-

PGE多金属矿床具有陆架海和边缘海的过渡性质^[2]。该区早寒武世发生了广泛的海平面上升事件,原始藻类和菌类植物大量繁殖,陆棚—斜坡区水体稳定,阳光充足,营养丰富,生物的高产率进一步消耗了氧气,促进了缺氧环境的形成^[11],造成大量的生物死亡和埋藏,为黑色岩系多金属矿床的形成提供了良好的沉积环境。

贵州遵义黄家湾矿区的Ni-Mo-PGE矿床发现较早,目前开采的Mo矿是世界上唯一的黑色页岩矿床。矿区资源远景评价显示,钼、镍均达大型矿床(5万t或更大)规模。Mo和Ni的平均含量4%左右,另有尚未利用的Zn(2%)、Au(0.7×10^{-6})、Ag(50×10^{-6})、Pt(0.3×10^{-6})和Pd(0.4×10^{-6})^[27,28]。

所研究的遵义黄家湾矿区的中南村小竹地区位于由寒武系地层组成的松林穹隆构造西北翼,属于上扬子准地台东部,黔中隆起东北侧的娄山褶皱带。区内出露地层以寒武系为主,其次有震旦系、奥陶系及少量第四系地层,未见有明显的岩浆活动(图1)^[28]。寒武系地层自下而上分为牛蹄塘组(ϵ_{1n})、



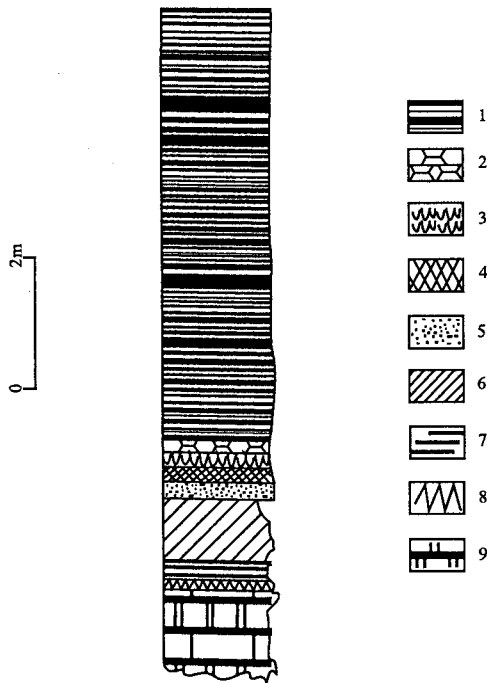
1. 古元古界板溪群;2. 南沱组杂砾岩;3. 陡山沱组炭泥质岩及白云岩;4. 灯影组白云岩;5. 牛蹄塘组石煤多金属泥质岩;
6. 明心寺组炭质页岩;7. 金顶山组粉砂岩及泥岩;8. 明心寺金顶山组并层;9. 清虚洞组泥质白云岩;10. 中寒武统;
11. 中、下奥陶统;12. 龙潭煤系;13. 第四系;14. 地层界线;15. 断层;16. 矿区;17. 采样地点;据文献^[28]

1. Lower Proterozoic Banxi Group; 2. Nantuo Formation; conglomerate; 3. Doushantuo Formation; carbonaceous mudstone and dolomite; 4. Dengying Formation; dolomite; 5. Niutitang Formation; stone coal and polymetallic carbonaceous pelite; 6. Mingxinsi Formation; carbon-mudstone; 7. Jindingshan Formation; siltstone and mudstone; 8. Mingxinsi Formation and Jindingshan Formation; 9. Qingxudong Formation; dolomite; 10. Middle Cambrian; 11. Middle-Lower Ordovician; 12. Longtan coal group; 13. Quaternary; 14. Stratigraphic boundary; 15. Fault; 16. Ni-Mo-PGE Mining area; 17. Sampling location. Modified from ref. [28]

图1 贵州遵义黑色岩系多金属矿床区域地质略图

Fig. 1 The regional geological map of the polymetallic layer of black shales, Zunyi, Guizhou

明心寺组(ϵ_1m)、金顶山组(ϵ_1j)和清虚洞组(ϵ_1q), Ni-Mo-PGE 多金属层发育于牛蹄塘组, 呈层状产出, 假整合于震旦系灯影组白云岩之上, 分布广, 矿层较薄(一般为几厘米), 局部地段见有数十厘米厚, 最厚可达 1~2 m^[11, 17]。从下至上为震旦系灯影组白云岩及风化层—磷块岩层—硅质岩层—Ni-Mo-PGE 多金属层—磷结核层—黑色页岩(图 2)。多金属层中已鉴定出黄铁矿、针镍矿、胶硫钼矿、黄铜矿和闪锌矿等, 非金属矿物有伊利石、石英、长石、方解石、胶磷矿、重晶石和石膏等。



1. 黑色页岩; 2. 磷结核层; 3. 片理化黑色页岩; 4. Ni-Mo-PGE 多金属层及采样位置; 5. 硅质岩层; 6. 磷块岩层; 7. 重晶石层; 8. 古风化层; 9. 震旦系白云岩层; 据文献^[15]修改。
1. black shale; 2. phosphorite nodule; 3. schistosity black shale; 4. Ni-Mo-PGE polymetallic layer; 5. siliceous rock bed; 6. phosphatic rock bed; 7. barite bed; 8. pale-weathered bed; 9. Sinian dolomite; Modified from ref. ^[15]

图 2 贵州遵义中南村黑色岩系多金属矿床剖面图

Fig. 2 The profile of the polymetallic layer in black shales, Zunyi, Guizhou

表 1 黑色岩系多金属层中 PGE 的相态分类与提取方法

Table 1 The classification and the extraction method for PGE in the polymetallic layer of black shales

编号	赋存形态	提取方法
I	可交换结合态 ^①	3g 样品+30 mL 1mol/L MgCl ₂ (pH=7), 室温搅拌 12 h, 2500 r/min 离心分离
II	有机结合态	3g 样品+2.5g/cm ³ 比重液 ^② , 1000 r/min 离心分离, 上浮物 650℃ 灰化 1 h, 浓 HNO ₃ , 12 h, 180℃
III	碳酸盐结合态	II 后的沉淀物+0.5% HCl, 室温, 0.5 h, 2500 r/min 离心分离
IV	硫化物结合态	III 后的残渣+1:1 HNO ₃ , 室温 2 h, 沸腾水浴 10 h, 2500 r/min 离心分离
V	残渣结合态	IV 后的残渣+王水, 180℃ 高压釜消解, 24 h, 2500 r/min 离心分离

注: ① 考虑到提取过程的简洁和方便性以及可交换结合态存在的 PGE 比例不会很大, 对其他结合态影响可以忽略不计; 样品应单独称取, 重量为 3 g; ② 用三溴甲烷和无水乙醇调比重液, 密度为 2.5 g/cm³

2 实 验

2.1 逐级化学提取

这一方法是根据样品中各相物理化学性质的差异, 选择合适的溶剂溶解提取某一矿物相而忽略其他矿物相的分析方法; 主要用于矿物成分复杂、粒度细小的土壤、沉积物、煤和沉积岩的矿物相分析^[29-31]。X 射线衍射和电子探针分析表明, 黑色岩系多金属层中的金属矿物主要是镍、钼、铜、锌、铁的硫化物, 脉石矿物为硅酸盐类矿物、碳酸盐矿物和有机质等。样品中的 PGE 可能呈可交换结合态、有机质结合态、碳酸盐结合态、硫化物结合态和残渣结合态存在。经逐级化学提取实验的样品为多金属层矿石的组样, 破碎研磨至 200 目以下, 留待查明 PGE 可能的赋存方式。参考前人的实验^[15, 31], 我们设计了提取流程(表 1)。

不同矿物相简述如下:

(1) 可交换结合态: 是被粘土矿物、有机质或其他矿物颗粒吸附的离子态 PGE^[32], 一般用 NH₄Cl 或 MgCl₂ 等中性溶液在室温条件下提取, 本实验选用 1 mol/L 的 MgCl₂ 溶液。

(2) 有机结合态: 是以金属有机络合物形式存在于有机质中的 PGE, 随有机质的降解或溶解而析出金属元素。由于样品中同时存在有机质和硫化物这两种还原性物质, 选用任何一种氧化性试剂提取时, 两者都会受到影响。考虑到该区多金属层矿石中轻的物质主要为有机质, 因此先用重液分离法分离出有机质; 并用离心重复分离 5 次, 直至无上浮物为止。本实验采用参考文献^[31]提供的方法, 将有机质在 650℃ 先行灰化处理, 再用 HNO₃ 溶解提取, 以免分解过程中产生气体而妨碍溶解过程的控制。

(3) 碳酸盐结合态: 是元素随碳酸盐矿物的溶解而析出的部分。实验中采用 0.5% 的 HCl 进行溶解提取其中的 PGE, 提取前模拟纯净的方解石在 0.5% HCl 条件下的溶解情况, 0.5 h 纯净的方解石可

完全溶解,另外,0.5%的 HCl 对硫化物的影响很小,可忽略不计。

(4)硫化物结合态:为呈类质同象存在于硫化物中的 PGE。实验中采用 1:1 的 HNO₃ 溶解提取,直至无化学反应或无棕黄色气体产生为止,并在镜下检查残渣中有否残留的硫化物。提取前也模拟纯净黄铁矿、黄铜矿等在相同溶解条件下的溶解状况,室温 2 h,沸腾水浴 10 h 可将纯净的硫化物完全溶解。1:1 的 HNO₃ 对铂族元素独立矿物影响很小,可以忽略不计^[33]。

(5)残渣结合态:实验残留的不溶残渣中主要是硅酸盐矿物(包括粘土矿物)以及可能的 PGE 独立矿物,按照文献^[34]中的方法溶解提取其中的 PGE。

2.2 分析方法及仪器工作条件

PGE 的测定在中国科学院矿床地球化学国家重点实验室完成。仪器为 Perkin-Elmer ELAN DRC-e 型等离子体质谱。事先应仔细清洗所有进样系统(包括雾化器、雾化室、样品锥和矩管)。2% HNO₃ 溶液的 PGE 和 Re 的仪器背景值小于 20 cps,仪器灵敏度调整为 1 ug/L 115 In,信号强度大于 40 000 cps,相对标准偏差(RSD%)小于 3%,仪器工作参数见表 2。经逐级提取的各相态均转为溶

液后,转入 125 mL 的特氟龙杯中,在低温电热板上蒸干;加入一定量的稀释剂、王水后在低温电热板上加热,使样品与稀释剂达到同位素平衡。加入盐酸以赶尽硝酸,用盐酸溶解并转入离心管,定容,离心,经 Te 共沉淀预富集,去除干扰离子后用 ICP-MS 测定 PGE 的含量,详细流程见文献^[34]。

表 2 仪器工作参数

工作参数	设定值	工作参数	设定值
仪器	ELAN DRC-e	重复数	8
功率	1100 W	扫描次数	20
等离子体气体	15 L/min	测定方式	跳峰
辅助气	1.2 L/min	停留时间	50 ms
雾化器	0.75 L/min	样品锥	1 mm
计数	1	截取锥	0.8 mm

3 实验结果与讨论

实验结果见表 3 和表 4。为检验实验过程的准确性,分别进行了两组实验,并据其平均值做柱状分布图(图 3)。

表 3 遵义黑色岩系多金属层中铂族元素含量特征

Table 3 The concentrations of PGE in the polymetallic layer of black shales, Zunyi

样品号	矿石类型	Ru	Pd	Ir	Pt	Rh	∑PGE	总 S ^③ %	C _{有机} % ^③
组合样 ^①	镍钼矿石	6.4	353.3	3.2	339.4	10.9	713.2		
XZ3-3 ^②	镍钼矿石	36.3	321.7	4.4	360.0	9.7	875.6	21.8	10.9

注:单位:ω_B/×10⁻⁹;①分析单位:中国科学院矿床地球化学国家重点实验室分析;②数据引自文献^[6];③数据引自文献^[17]

由表 4、图 3 可见,研究区 Ni-Mo-PGE 多金属层中的 PGE 的分布有以下特点:

(1)Ir、Ru 和 Rh 在硫化物结合态中含量最高,平均值分别为 81.98%、94.94% 和 72.36%,而在其他各结合态中很低;这三种元素可能主要呈类质同象形式存在于金属硫化物中。

(2)Pt 在硫化物结合态和残渣结合态中都有一定的含量,分别占有 45.56% 和 52.75%。Pd 主要分布在残渣结合态中(达 96.22%)。因此,Pt 除主要与硫化物呈类质同象形式存在外,也与硅酸盐矿物(主要为粘土矿物)结合;而主要在残渣态中的 Pd 除可能与粘土矿物结合外,最有可能以独立矿物的形式^[2, 35, 36]出现;这是该实验为在黑色岩系中寻找 PGE 提供了新的思路。

3.1 多金属层中 PGE 赋存形式及迁移富集规律

PGE 的赋存状态有如下特点:常呈自然元素状

态存在,具强烈的亲硫性,能形成种类繁多的硫、砷和砷硫化物,能以类质同象进入其他矿物的晶格,或以离子吸附态出现^[37];它通常被认为是岩浆作用的专属产物,但对它在低温条件下的成矿作用知之甚少。实验研究表明,低温时铂族元素也能成矿。如室温下和合适的还原条件下(H₂ 气氛)PtCl₄²⁻ 会被还原成纳米 Pt 单质^[38]。在研究程度较高的波兰蔡希斯坦含铜页岩中发现过大量的贵金属矿物,主要有 Au-Ag 固溶体、自然 Pd、Pd 的砷化物和砷硫化物^[35, 36]。黑色岩系中铂族元素有可能以自然元素、硫化物、砷化物和砷硫化物等独立矿物存在。铂族元素之间既有共性也有差异,实验中 Pt 和 Pd 赋存状态的不同即体现了这一点,Pt 可能主要存在于硫化物和粘土矿物中,而 Pd 除了与粘土矿物结合外,还最有可能存在其独立矿物。从它们的地球化学参数来看,Pd²⁺ → Pd 和 Pt²⁺ → Pt 的还原电位分

表 4 遵义黑色岩系多金属层中 PGE 在各相态中的分布特征

Table 4 The distribution of PGE in different phases of the polymetallic layer of black shales, Zunyi, Guizhou

元 素	可交换结合态	有机结合态	碳酸盐结合态	硫化物结合态	残渣结合态	各结合态总和	
Ir	第 1 组	0.16 <i>1.39</i>	0.29 <i>2.53</i>	0.50 <i>4.29</i>	9.71 <i>83.99</i>	0.90 <i>7.79</i>	11.57
	第 2 组	0.16 <i>1.58</i>	0.29 <i>2.87</i>	0.71 <i>6.96</i>	8.16 <i>79.97</i>	0.88 <i>8.64</i>	10.20
	平均值	<i>1.48</i>	<i>2.70</i>	<i>5.62</i>	<i>81.98</i>	<i>8.22</i>	10.89
Ru	第 1 组	0.12 <i>0.15</i>	0.55 <i>0.65</i>	1.36 <i>1.61</i>	80.25 <i>94.67</i>	2.48 <i>2.92</i>	84.77
	第 2 组	0.12 <i>0.15</i>	0.45 <i>0.53</i>	0.97 <i>1.15</i>	80.20 <i>95.21</i>	2.50 <i>2.97</i>	84.23
	平均值	<i>0.15</i>	<i>0.59</i>	<i>1.38</i>	<i>94.94</i>	<i>2.94</i>	84.50
Rh	第 1 组	0.10 <i>0.33</i>	0.98 <i>3.12</i>	1.72 <i>5.47</i>	21.65 <i>69.00</i>	6.93 <i>22.08</i>	31.38
	第 2 组	0.10 <i>0.35</i>	0.86 <i>2.92</i>	1.56 <i>5.27</i>	22.44 <i>75.71</i>	4.67 <i>15.76</i>	29.63
	平均值	<i>0.34</i>	<i>3.02</i>	<i>5.37</i>	<i>72.36</i>	<i>18.92</i>	30.51
Pt	第 1 组	0.77 <i>0.06</i>	22.37 <i>1.79</i>	0.31 <i>0.03</i>	639.69 <i>51.32</i>	583.36 <i>46.80</i>	1246.50
	第 2 组	0.77 <i>0.06</i>	19.72 <i>1.42</i>	0.36 <i>0.03</i>	553.19 <i>39.80</i>	816.06 <i>58.71</i>	1390.10
	平均值	<i>0.06</i>	<i>1.61</i>	<i>0.03</i>	<i>45.56</i>	<i>52.75</i>	1318.30
Pd	第 1 组	0.57 <i>0.03</i>	19.29 <i>1.00</i>	0.35 <i>0.02</i>	55.00 <i>2.85</i>	1855.27 <i>96.10</i>	1930.48
	第 2 组	0.57 <i>0.03</i>	19.87 <i>0.97</i>	0.54 <i>0.03</i>	54.52 <i>2.65</i>	1982.83 <i>96.33</i>	2058.34
	平均值	<i>0.03</i>	<i>0.98</i>	<i>0.02</i>	<i>2.75</i>	<i>96.22</i>	1994.41

注:多金属层矿石样品 3 g;斜体加下划线的数据为各元素在不同相态中分布的百分数,单位为 $w_B/\times 10^{-2}$;其余数据为元素在不同相态中及各相态总和的绝对含量,单位为 ng

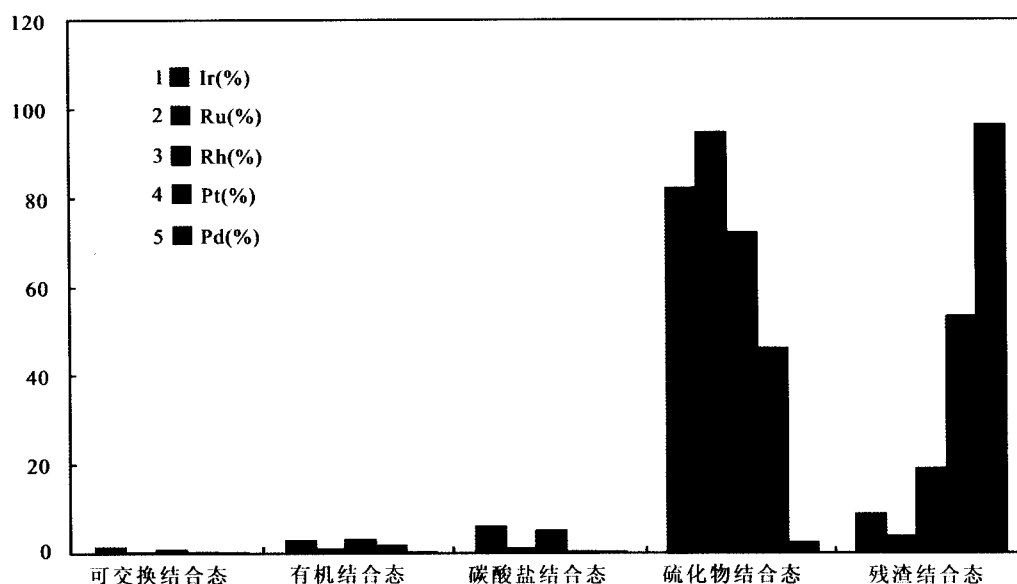


图 3 遵义黑色岩系多金属层中 PGE 在各相态中分布百分比柱状图

Fig. 3 The histogram of PGE in different phases of the polymetallic layer of black shales, Zunyi, Guizhou

别为 0.83 V 和约 1.2 V^[37], 因此还原条件下 Pd 可能比 Pt 更有可能形成自然元素矿物。这种认识与波兰含铜页岩中发现多种 Pd 的独立矿物但未见 Pt 的独立矿物的现象一致。

湘黔地区黑色岩系多金属矿床的成因研究较多。根据矿床形成过程中主导因素的不同大致分为 4 种: 1) 正常海水沉积-同生沉积金属矿床^[23]; 2) 非正常海水沉积-海底喷流-热水沉积矿床^[2, 5, 16, 21]; 3) 生物有机成矿-生物化学沉积矿床^[4, 24]; 4) 海底热水沉积+生物沉积、岩浆作用+热水沉积+机械沉积等混合成因模式^[6, 15]。目前大多学者认同海底喷流作用带来大量成矿物质的观点, 同时在成矿过程不同阶段中也有其他作用的参与。热力学计算和实验表明^[39], PGE 可呈络合物形式在热液流体中迁移。如酸性氧化热液中 Pt 和 Pd 能以氯的络合物形式存在, Pt 和 Pd 也能呈双硫化物在热液中迁移, 甚至在相对严格的 $\log f_{\text{O}_2}$ -pH 条件下还能呈氨的络合物迁移。

遵义黑色岩系中还有大量存在的金属硫化物、粘土矿物和有机质也为 PGE 的富集提供了有利的条件。如金属硫化物因表面荷电性而能吸附贵金属元素, 这一点犹如金矿成矿过程中黄铁矿的吸附还原剂作用^[40, 41]。此外, 有机质在贵金属活化迁移富集过程中也起着重要的作用, 因为它们所具的各种官能团能在溶液中以络合反应、氧化还原及表面吸附等作用, 使之与贵金属元素结合^[42]。这表明硫化物、粘土矿物和有机质能为 PGE 的富集起到良好的地球化学障的作用: 我们所做的相关吸附实验也证明了这一点(另文发表)。

4 结 论

本文采用逐级化学提取和重液分离并结合电感耦合等离子体质谱分析表明, 铂族元素主要存在于硫化物矿物中, Pt 和 Pd 的赋存形式有所不同, 有一部分的 Pt 还存在于粘土矿物中, Pd 则除部分存在于粘土矿物中外, 还可能以独立矿物出现。成矿流体中铂族元素以络合物或纳米单质的形式迁移, 在转入比较宁静、闭塞的滞水盆地时, 在粘土矿物、硫化物及有机质等形成的地球化学障制约下, 能在有利的沉淀场所和沉积环境中聚集成矿。

致 谢: PGE 测试过程中得到漆亮研究员、苟体忠博士和柏中杰博士给予的无私帮助, 在此表示衷心的感谢!

参考文献 (References):

- [1] 张光弟, 李九玲, 熊群尧, 仝锋, 曾明果. 贵州遵义黑色页岩铂族金属富集特点及富集模式[J]. 矿床地质, 2002, 21(4): 377—386.
Zhang Guangdi, Li Jiuling, Xiong Qun Yao, Qi Feng, Zeng Mingguo. Enrichment features and patterns of PGE metals in black shale from Zunyi area, Guizhou Province[J]. Mineral Deposits, 2002, 21(4): 377—386. (in Chinese with English abstract)
- [2] 李胜荣. 湘黔地区下寒武统黑色岩系金银铂族元素地球化学研究[R]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 1994.
Li Shengrong. Study on the geochemistry of gold, silver and PGEs in the Lower Cambrian black rocks of Hunan-Guizhou region[R]. Guiyang: Inst. Geoch. CAS, 1994. (in Chinese with English abstract)
- [3] 朱笑青, 王中刚, 陈南生. 镍钼在黑色岩系中富集成因的实验研究[J]. 大地构造与成矿学, 1996, 20(4): 368—374.
Zhu Xiaoqing, Wang Zhonggang, Chen Nansheng. A experiment study on the mineralization of nickel and molybdenum in black rock series[J]. Geotect. Metall., 1996, 20(4): 368—374. (in Chinese with English abstract)
- [4] 吴朝东, 储著银. 黑色页岩微量元素形态分析及地质意义[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2001, 20(1): 14—20.
Wu Chaodong, Chu Zhuyin. Sequential extraction of trace elements and the geological significance of fractions in black shales, West Huan and East Guizhou[J]. Bull. Miner. Petr. Geoch., 2001, 20(1): 14—20. (in Chinese with English abstract)
- [5] Mao J W, Lehmann B, Du A D, Zhang G D, Ma D S, Wang Y T, Zeng M G, Kerrich R. Re-Os dating of polymetallic Ni-Mo-PGE-Au mineralization in Lower Cambrian black shales of South China and its geologic significance[J]. Econ. Geol. Bull. Soc. Econ. Geol., 2002, 97(5): 1051—1061.
- [6] 罗泰义, 张欢, 李晓彪, 朱丹. 遵义牛蹄塘组黑色岩系中多元素富集层的主要矿化特征[J]. 矿物学报, 2003, 23(4): 275—282.
Luo Taiyi, Zhang Huan, Li Xiaobiao, Zhu Dan. Mineralization characteristics of the multi-element-rich strata in the Niutitang Formation black shale series, Zunyi, Guizhou, China[J]. Acta Mine. Sinica, 2003, 23(4): 275—282. (in Chinese with English abstract)
- [7] 张位华, 姜立君, 高慧, 杨瑞东. 贵州寒武系底部黑色硅质岩成因及沉积环境探讨[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2003, 22(2): 174—178.
Zhang Weihua, Jiang Lijun, Gao Hui, Yang Ruidong. Study on sedimentary environment and black siliceous rocks of the Lower Cambrian in Guizhou Province[J]. Bull. Miner. Petr. Geoch., 2003, 22(2): 174—178. (in Chinese with English abstract)
- [8] 范德廉, 张焘, 叶杰. 中国的黑色岩系及其有关矿床[M]. 北京: 科学出版社, 2004: 1—441.
Fan Delian, Zhang Tao, Ye Jie. The black shales and related

- deposits in China[M]. Beijing: Science Press, 2004: 1—441. (in Chinese)
- [9] 杨瑞东, 朱立军, 高慧, 张位华, 姜立君, 王强, 鲍森. 贵州遵义松林寒武系底部热液喷口及与喷口相关生物群特征[J]. 地质论评, 2005, 51(5): 481—493.
Yang Ruidong, Zhu Lijun, Gao Hui, Zhang Weihua, Jiang Lijun, Wang Qiang, Bao Miao. A study on characteristics of the hydrothermal vent and relating biota at the cambrian bottom in Songlin, Zunyi county, Guizhou Province[J]. Geol. Rev., 2005, 51(5): 481—493. (in Chinese with English abstract)
- [10] 肖加飞, 胡瑞忠, 宋谢炎, 陈兰. 贵州早寒武世的缺氧事件沉积[J]. 矿产与地质, 2006, 20(4—5): 366—373.
Xiao Jiafei, Hu Ruizhong, Song Xieyan, Chen Lan. Early Cambrian anoxic event sedimentation in Guizhou Province[J]. Mine. Resour. Geol., 2006, 20(4—5): 366—373. (in Chinese with English abstract)
- [11] 陈兰. 湘黔地区早寒武世黑色岩系沉积学及地球化学研究[D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2006.
Chen Lan. Sedimentology and geochemistry of the Early Cambrian black rock series in the Huan-Guizhou area, China[D]. Guiyang: Insti. Geoch. CAS, 2006. (in Chinese with English abstract)
- [12] Yang J H, Jiang S Y, Ling H F, Chen Y Q, Pu W. Re-Os dating of the Lower Cambrian black shales in Guizhou province of South China[J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 2006, 70(18): A719—A719.
- [13] 杨兴莲, 朱茂炎, 赵元龙, 张俊明, 郭庆军, 李丙霞. 黔东前寒武纪—寒武纪转换时期微量元素地球化学特征研究[J]. 地质学报, 2007, 81(10): 1391—1397.
Yang Xinglian, Zhu Maoyan, Zhao Yuanlong, Zhang Junming, Guo Qingjun, Li Bingxia. Trace element geochemical characteristics from the Ediacaran Cambrian transition Interval in Eastern Guizhou, South China[J]. Acta Geol. Sinica, 2007, 81(10): 1391—1397. (in Chinese with English abstract)
- [14] 皮道会. 贵州遵义早寒武世黑色岩系地球化学研究[D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2007.
Pi Daohui. Geochemistry of Early Cambrian black rock series from Zunyi, Guizhou Province[D]. Guiyang: Inst. Geoch. CAS, 2007. (in Chinese with English abstract)
- [15] 王敏, 孙晓明. 华南黑色岩系铂多金属矿床地质地球化学及成因[M]. 北京: 地质出版社, 2007: 1—136.
Wang Min, Sun Xiaoming. Geology, Geochemistry and genesis of PGE-polymetallic deposit in black rock series, South China[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2007: 1—136. (in Chinese)
- [16] Shaoyong Jiang, Jinghong Yang, Hongfei Ling, Yongquan Chen, Hongzheng Feng, Kuidong Zhao, Pei Ni. Extreme enrichment of polymetallic Ni-Mo-PGE-Au in Lower Cambrian black shales of South China: An Os isotope and PGE geochemical investigation [J]. Palaeogeogr. Palaeoclim. Palaeoec., 2007, 254(1—2): 217—228.
- [17] 畅斌. 贵州遵义地区早寒武世黑色岩系中镍铂多金属富集层的矿物学和地球化学研究[D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2007.
Chang Bin. Mineralogy and geochemistry of the Early Cambrian black shale-hosted Ni-Mo poly-metallic layer in Zunyi area, China[D]. Guiyang: Inst. Geoch. CAS, 2007. (in Chinese with English abstract)
- [18] Zhou Mingzhong, Luo Taiyi, Li Zhengxiang, Zhao Hui, Long Hansheng, Yang Yong. SHRIMP U-Pb zircon age of tuff at the bottom of the Lower Cambrian Niutitang Formation, Zunyi, South China[J]. Chinese Science Bulletin, 2008, 53(4): 576—583.
- [19] 杨兴莲, 朱茂炎, 赵元龙, 张俊明, 郭庆军, 皮道会. 黔东震旦系—下寒武统黑色岩系稀土元素地球化学特征[J]. 地质论评, 2008, 54(1): 3—15.
Yang Xinglian, Zhu Maoyan, Zhao Yuanlong, Zhang Junming, Guo Qingjun, Pi Daohui. REE geochemical characteristics of the Ediacaran-Lower Cambrian black rock series in Eastern Guizhou[J]. Geol. Rev., 2008, 54(1): 3—15. (in Chinese with English abstract)
- [20] 江永宏. 湘、黔下寒武统黑色岩系型 Ni、Mo 矿床中有机质与 PGE 成矿作用研究[J]. 地质与勘探, 2009, 45(1): 1—6.
Jiang Yonghong. Study on correlation between organic matter and PGE mineralization in the black-rock-series-type Ni-Mo deposits in the Lower Cambrian in Hunan and Guizhou Provinces[J]. Geol. Explor., 2009, 45(1): 1—6 (in Chinese with English abstract)
- [21] Jiang S Y, Pi D H, Heubeck C, Frimmel H, Liu Y P, Deng H L, Ling H F, Yang J H. Early Cambrian ocean anoxia in South China[J]. Nature, 2009, 459(7248): E5—E6.
- [22] 张洪, 刘宏云, 陈方伦. 铂—钼区域地球化学勘查[J]. 地球化学, 2002, 31(1): 55—65.
Zhang Hong, Liu Hongyun, Chen Fanglun. Regional geochemical exploration for platinum and palladium[J]. Geoch., 2002, 31(1): 55—65. (in Chinese with English abstract)
- [23] 梁有彬, 朱文凤. 湘西北天门山地区镍铂矿床铂族元素富集特征及成因探讨[J]. 地质找矿论丛, 1995, 10(1): 55—65.
Liang Youbin, Zhu Wenfeng. Discussion on the enrichment characteristics of PGE, REE and the genesis for Ni-Mo ore deposits in Tianmenshan area Northwest Hunan Province[J]. Contr. Geol. Mineral Res. Res., 1995, 10(1): 55—65. (in Chinese with English abstract)
- [24] 鲍振襄. 湖南西北部黑色岩系中的贵金属矿化[J]. 矿物岩石, 1997, 17(2): 70—77.
Bao Zhengxiang. The noble metals mineralization in black shale of Northwestern Hunan[J]. J. Miner. Petr., 1997, 17(2): 70—77. (in Chinese with English abstract)
- [25] 欧阳玉飞, 刘继顺, 韩海涛, 刘卫明, 吴自成. 西秦岭温泉铅矿床矿石矿物特征及铂的赋存状态[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2009, 28(4): 336—343.
Ouyang Yufei, Liu Jishun, Han Haitao, Liu Weiming, Wu Zicheng. Characteristics of ore minerals and modes of occurrence of molybdenum in Wenquan molybdenum deposit in the West Qinling Area[J]. Bull. Miner. Petr. Geoch., 2009, 28

- (4): 336—343. (in Chinese with English abstract)
- [26] 刘桢颖, 毕献武, 武丽艳, 尹冰. 柿竹园千吨尾矿库尾矿中锡的赋存状态研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2009, 28(4): 344—348.
Liu Yaying, Bi Xianwu, Wu Liyan, Yin Bing. Occurrence of Tin in a thousand tons dam in Shizhuyuan[J]. Bull. Miner. Petr. Geoch., 2009, 28(4): 344—348. (in Chinese with English abstract)
- [27] 陈永清, 夏庆霖, 刘红光. 黑色页岩建造中的贵金属矿产评价研究[J]. 地球物理学进展, 2003, 18(2): 261—268.
Chen Yongqing, Xia Qinglin, Liu Hongguang. Study on assessment of precious metals resources associated with black shales[J]. Progress in Geophysics, 2003, 18(2): 261—268. (in Chinese with English abstract)
- [28] 曾明果. 遵义黄家湾镍矿地质特征及开发前景[J]. 贵州地质, 1998, 15(4): 305—310.
Zeng Mingguo. Geological feature of the Huangjiawan Ni-Mo deposit in Zunyi of Guizhou and its prospect for development [J]. Guizhou Geology, 1998, 15(4): 305—310. (in Chinese with English abstract)
- [29] 袁旭音, 王爱华, 许耐政. 太湖沉积物中重金属的地球化学形态及特征分析[J]. 地球化学, 2004, 33(6): 611—618.
Yuan Xuyin, Wang Aihua, Xu Naizheng. Chemical partitioning of heavy metals and their characteristics for sediments from Lake Taihu[J]. Geochimica, 2004, 33(6): 611—618. (in Chinese with English abstract)
- [30] 柏静儒, 王攀, 陈艳, 李术元. 油页岩中几种微量元素的赋存形态[J]. 环境科学学报, 2008, 28(10): 2156—2160.
Bai Jingru, Wang Qing, Chen Yan, Li Shuyuan. Geochemical occurrences of selected trace elements in oil shale[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2008, 28(10): 2156—2160. (in Chinese with English abstract)
- [31] 代世峰, 任德始, 李生盛. 煤及顶板中稀土元素赋存状态及逐级化学提取[J]. 中国矿业大学学报, 2002, 31(5): 349—352.
Dai Shifeng, Ren Deyi, Li Shengsheng. Occurrence and sequential chemical extraction of Rare Earth Element in coals and Seam Roofs[J]. J. China Univ. Min. Technol., 2002, 31(5): 349—352. (in Chinese with English abstract)
- [32] 曾明果. 遵义黄家湾下寒武统底部 Mo-Ni-PGE 矿中铂族元素赋存形态分析及成因意义[J]. 贵州地质, 2007, 24(2): 147—150.
Zeng Mingguo. Occurred appearance analysis and genetic implication for the platinoid of Mo-Ni-PGE ores at basement of Lower Cambrian in Huanjiawan, Zunyi, Guizhou [J]. Guizhou Geology, 2007, 24(2): 147—150. (in Chinese with English abstract)
- [33] 中国科学院地球化学研究所单矿物分选实验室. 单矿物分选[M]. 北京: 地质出版社, 1981: 1—274.
The Laboratory of Monomineral separation, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences. Monomineral separation[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1981: 1—274. (in Chinese)
- [34] 漆亮, 周美夫, 严再飞, 皮道会, 胡静. 改进的卡洛斯管溶样等离子体质谱法测定地质样品中低含量铂族元素及铱的含量[J]. 地球化学, 2006, 35(6): 667—674.
Qi Liang, Zhou Meifu, Yan Zaifei, Pi Daohui, Hu Jing. An improved carius tube technique for digesting geological samples in the determination of PGEs and Re by ICP-MS[J]. Geochimica, 2006, 35(6): 667—674. (in Chinese with English abstract)
- [35] Kucha H. Platinum-group metals in the Zechstein Copper Deposits, Poland[J]. Economic Geology, 1982, 77(6): 1578—1591.
- [36] Kucha H. Geochemistry of the Kupferschiefer, Poland[J]. Geol. Rundr., 1990, 79(2): 387—399.
- [37] 刘英俊, 曹励明, 李兆麟, 王鹤年, 储同庆, 张景荣. 元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1984: 1—547.
Liu Yingjun, Cao Liming, Li Zhaolin, Wang Henian, Chu Tongqing, Zhang Jingrong. Geochemistry of the Elements [M]. Beijing: Science Press, 1984: 1—547. (in Chinese)
- [38] Ahmadi T S, Wang Z L, Green T C, Henglein A, Mostafa A. Shape-controlled synthesis of colloidal platinum nanoparticles[J]. Science, 1996, 272(5270): 1924—1926.
- [39] Wood S A, Mountain B W, Fenlon B J. Thermodynamic constraints on the solubility of platinum and palladium in hydrothermal solutions: Reassessment of hydroxide, bisulfide, and ammonia complexing[J]. Economic Geology, 1989, 84(7): 2020—2028.
- [40] 朱笑青, 黄艳, 张乾, 何玉良. 银和金的选择吸附实验研究及意义[J]. 矿床地质, 2005, 24(4): 445—450.
Zhu Xiaoqing, Huang Yan, Zhang Qian, He Yuliang. Experimental study on selective adsorption behaviors of silver and gold, and its significance[J]. Mineral Deposits, 2005, 24(4): 445—450. (in Chinese with English abstract)
- [41] 朱笑青, 章振根. 矿物、岩石对纳米金吸附作用的实验研究[J]. 矿产与地质, 1996, 10(52): 126—130.
Zhu Xiaoqing, Zhang Zhenggen. Experimental study of absorption of minerals and rocks to the nano gold in solution [J]. Mineral Resources and Geology, 1996, 10(52): 126—130. (in Chinese with English abstract)
- [42] Wood S A. The role of humic substances in the transport and fixation of metals of economic interest (Au, Pt, Pd, U, V) [J]. Ore Geol. Rev., 1996, 11(1—3): 1—31.